

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-183110

(43)Date of publication of application : 15.08.1986

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
C01B 31/04

(21)Application number : 60-021913

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1985

(72)Inventor : MACHIDA OSAMU
FUKUDA TOSHIAKI
YASUNAKA TOMIYA

(54) PRODUCTION OF CARBONACEOUS SPHERE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce carbonaceous spheres having superior shape and uniformity with high efficiency by mixing an initial stage condensate of a thermosetting resin with a curing agent, adjusting the viscosity to a specified value, dropping the mixture into a sulfuric acid bath under a specified condition, rolling in the bath to form spherical particles, and then calcining.

CONSTITUTION: An initial stage condensate of a thermosetting resin comprising furan resin, phenol resin, or their mixture is mixed with a curing agent and curing reaction is processed to some extent previously, and the viscosity is adjusted to 15W25 poise (at 20°C). The product is dropped into a bath contg. H₂SO₄ having 1.16W1.18 specific gravity and held at 70W90°C and rolled in the bath and settled slowly. The resin is formed to spherical particles while it is suspended and cured finally. The formed resin spheres are calcined at ca.1,200°C obtg. vitreous carbonaceous spheres, which are subjected to graphitization treatment, it necessary at ca.3,000°C to graphitic carbonaceous spheres. By this method, the diameter of the resin sphere is adjusted and controlled easily, and carbonaceous spheres having superior shape characteristic are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

This Page Blank (uspto)

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

⑫ 特許公報(B2)

昭63-59963

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)11月22日

C 01 B 31/02
31/041 0 1
1 0 1B-6750-4G
B-6750-4G

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭素質球の製造方法

⑯ 特 願 昭60-21913

⑰ 公 開 昭61-183110

⑱ 出 願 昭60(1985)2月8日

⑲ 昭61(1986)8月15日

⑳ 発 明 者 町 田 修 神奈川県藤沢市辻堂東海岸1-12-7
㉑ 発 明 者 福 田 敏 昭 神奈川県茅ヶ崎市ひばりが丘1-60
㉒ 発 明 者 安 仲 富 弥 神奈川県茅ヶ崎市ひばりが丘1-60
㉓ 出 願 人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号
㉔ 代 理 人 弁理士 高畑 正也
審 査 官 山 岸 勝 吾

1

㉕ 特許請求の範囲

1 フラン系樹脂、フェノール系樹脂またはこれらの混合樹脂からなる熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を混合し、20℃における粘度を15~25ポアズに調整後、比重1.16~1.18、温度70~90℃の硫酸浴中に滴下して浴中を転動させながら球状粒子を形成、硬化させたのち、常法にしたがい焼成あるいは黒鉛化することを特徴とする炭素質球の製造方法。

2 熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を混合し、20℃における粘度を15~25ポアズに調整後、氷浴中で冷却する特許請求の範囲第1項記載の炭素質球の製造方法。

発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、球径の均一ならびに形状にすぐれ、かつ球径の制御、調節が可能な炭素質球の効率的製造方法に関する。

「従来の技術」

炭素質球は、液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィのカラム充填剤として各種分析用に使われている。また、最近では液体クロマトグラフィとポーラログラフィを組合せた電気化学分析用の充填剤や電極として例えば人体内のカテコールアミンの分析あるいはNOxなどの含窒素物質の分析に有用されている。

これら用途に適合する炭素質球としては、球径

2

の均一性が高かつ真球に近いことが必要である。

本出願人は、先に炭素質球状微粒子の製造法として粘液状易炭化性樹脂を炭化率の大きな単繊維表面に球状に付着させて硬化後焼成、黒鉛化する方法を提案した(特許第468042号)。しかし、この方法は非能率であるばかりではなく球径の調節ならびに比較的球径の大きい粒子の製造が困難であるいと欠点があった。

5 一般に、熱硬化性樹脂初期縮合物を、これと反応し難く適度な粘度、比重を有する液状媒体浴中に滴下すると表面張力が作用して樹脂液滴は球状体を形成する傾向を示す。したがって、この球状体樹脂を加熱硬化すれば樹脂球を得ることができ、この樹脂球を焼成炭化し、さらに黒鉛化することによってガラス状炭素質または黒鉛質の球体

15 得られる。
例えば、フルフリルアルコール樹脂初期縮合物に、硬化剤としてP-トルエンスルホン酸のメチルアルコール溶液を添加混合したのち、加熱硫酸浴中に細孔ノズルから滴下し、浴中を緩徐に沈降あるいは回転板上を転動させて球状体を形成させつつ、硬化反応により樹脂球を得ることができる。

20 この場合に硬化反応速度が大きいと球状体の形成が充分に行なわれる前に硬化するために、形成する樹脂球の形状は劣化し、かつ球径も不均一に

(2)

特公 昭 63-59963

3

なる欠点がある。さらに樹脂球内部の均質性が低下するために焼成時に亀裂破損を生じ易い難点もある。

したがって、均一な球径を有しかつ形状のすぐれた樹脂球を形成させるためには、球形成作用および硬化反応を緩徐に行なうことが重要である。「発明が解決しようとする問題点」

本発明は、上記欠点を解消し、形状および均一性のすぐれた樹脂球を効率的に生産する方法を提供するものである。

「問題を解決するための手段」

本発明者らは、熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を添加した混合物を、加熱硫酸浴に細孔ノズルを介して滴下して樹脂球を製造する方法について種々研究を重ねた結果、形状および均一性のすぐれた樹脂球を効率的に製造する方法の開発に至ったものである。

すなわち、本発明はフラン系樹脂、フェノール系樹脂またはこれらの混合樹脂からなる熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を混合し、20℃における粘度を15～25ポアズに調整後、比重1.16～1.18、温度70～90℃の硫酸浴中に滴下して浴中を転動させながら球状粒子を形成、硬化させたのち、常法にしたがい焼成あるいは黒鉛化することを構成的特徴とする炭素質球の製造方法である。

熱硬化性樹脂初期縮合物に、硬化剤を添加混合したのち、一定温度に保持すると重縮合反応による橋かけ反応が生じて硬化する。この硬化反応の進行にともない樹脂液の粘度は次第に上昇してくる。

本発明においては、予めこの硬化反応をある程度進行させておき、その粘度を15～25ポアズ(20℃)の範囲に調整するものである。このように予め硬化反応を進行させることによつて硫酸浴中における硬化時間を適宜に調節することが可能となる。

この場合に、粘度が25ポアズ(20℃)を越えると硬化反応が進み過ぎているために硫酸浴中での硬化時間が短くなり、形成される樹脂球の球径が安定化し難いうえに形状も丸味に欠けるものになり易い。また硫酸浴への滴下操作時に除々に硬化反応が進行して粘度が増大するために、ノズル孔から円滑な滴下操作が阻害される欠点もある。一方、15ポアズ(20℃)を下回る場合は、硫酸浴中

4

での硬化に長時間を要するために生産能率の低下を招くばかりではなく、球状体樹脂の硬化過程において衝突による結合が生じて良好な形状の樹脂球の形成が困難となる。さらに、硫酸浴中における樹脂の溶解損失も多くなるために樹脂球の生成収率の低下を招く欠点がある。

使用する硫酸浴は比重1.16～1.18の範囲に設定される。1.16を下回る低比重の場合には、形成する樹脂球は小球になり易いうえに浴中での落下が早く真球が得られ難い。また比重が1.18を越える場合には、滴下樹脂が硫酸浴の表面上に浮上して球の形成ができないためである。

硫酸浴の温度は滴下樹脂の硬化速度を調節するために70～90℃の温度範囲に調節される。90℃を越える温度範囲の場合には、硬化速度が早いために形成される樹脂球内部の均質性が低下するためである。また、硬化時間が短くなるために、樹脂球の球径の均一性や形状が劣化し易いなどの前記と同様の欠陥がある。一方70℃を下回る温度範囲の場合には硬化に長時間を要することになるから生産能率の低下など前記した欠点を招く。

なお、形状の良好な球状体樹脂を形成するためには、浴中に緩徐に沈降浮遊させることが重要である。したがって、例えば硫酸浴中でゆつくりと回転する円板上で滴下樹脂を転動させるなどの手法により形状のすぐれた樹脂球を得ることができる。また樹脂球径は滴下ノズル孔径により容易に制御可能である。

このようにして得られた樹脂球は1200℃で焼成することによりガラス状炭素質球を、さらに3000℃で黒鉛化処理することにより黒鉛質炭素質球を製造することができる。

本発明においては、熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を混合し、一定範囲内の硬化反応を進行させたのち加熱硫酸硬化浴中に滴下するものであるから、硬化反応を一定時間進めて粘度を調整した後は、速やかに滴下しなければならないという問題点がある。しかし、この作業上の問題点は、粘度を調整した後水浴中で冷却保管してその後の硬化反応を遅延させることにより解決することができる。

「作用」

上記説明のように、本発明においては熱硬化性樹脂初期縮合物に硬化剤を混合したのち、予め一

(3)

特公 昭 63-59963

5

6

定範囲内で硬化反応を施すことおよび硫酸浴の温度、比重を特定範囲に設定することによって、硫酸浴中における滴下樹脂液の球形形成ならびに硬化時間を適切に調節することができる。したがってこれら諸因子を適宜設定することにより所望する樹脂球が効率的に形成される。

「実施例」

フルフリルアルコール3kgに塩酸アニリンのメチルアルコール溶液（濃度30wt%）を20mlの割合で加え、50℃の温度で120分間攪拌混合したのち、20℃に冷却してフルフリルアルコール初期縮合物を調製した。このフルフリルアルコール初期縮合物150gに硬化剤としてP-トルエンスルホン酸のメチルアルコール溶液（濃度50wt%）1.26mlを添加し、20℃の恒温中で混合した。この混合*

*物は温度20℃の下で適宜な時間放置して粘度の異なる各樹脂試料を調整した。

硫酸浴液の硬化浴槽としては、直径250mm、深さ250mmの硬質ガラス製円筒状容器を用い、その中に円板を30mmの間隔で4段に設けて10r.p.mで回転させた。この回転円板には、直径8mmの穴を多数設けて、円板上を転動しながら形成した球状体樹脂を落下させ、次段の円板上で転動をくり返すことにより良好な樹脂球を形成するとともに硬化させた。この硫酸浴は、加熱して所定の温度に維持調節した。

このようにして温度、比重の異なる硫酸浴中に粘度の異なる前記樹脂試料液をガラス管ノズルを介して滴下して樹脂球を形成させた。形成した樹脂球と球形形成条件を対比して表に示した。

表

| 適用例 | 本 発 明 例 | | | | | 比 較 例 | | | 本 発 明 例 | | | |
|--------------------|---------|------|------|------|------|-------|------|------|---------|------|------|------|
| Run. No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 樹脂試料 | | | | | | | | | | | | |
| 粘度 (ポアズ/20℃) | 16 | 16 | 20 | 20 | 24 | 27 | 20 | 13 | 16 | 20 | 16 | 20 |
| 硫酸浴 比重 | 1.17 | 1.17 | 1.16 | 1.16 | 1.17 | 1.17 | 1.16 | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.17 |
| 温度(℃) | 75 | 85 | 75 | 85 | 80 | 80 | 95 | 95 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 滴下ノズル孔径 (mm) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 7.0 | 7.0 |
| 樹脂球特性 | | | | | | | | | | | | |
| 球径平均 (mm) | 4.0 | 4.1 | 4.1 | 4.3 | 4.4 | 4.8 | 4.5 | 3.2 | 1.2 | 1.3 | 6.0 | 6.2 |
| 3~5mmの割合 (wt%) | 78 | 85 | 78 | 81 | 73 | 40 | 77 | 34 | — | — | — | — |
| 0.5~1.5mmの割合 (wt%) | — | — | — | — | — | — | — | — | 62 | 61 | — | — |
| 5~7mmの割合 (wt%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 69 | 65 |
| 球径状* | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | △ | × | × | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |

(註) * 目視による球形状の評価 ◎良好、○良、△やや不良、×不良

これらの結果から、本発明条件を適用したRun No.1~5においては形成される樹脂球は均一な球径を有しかつ球形状も良好であるが、本発明条件を外れると比較例Run No.6~8の場合には樹脂球の球径の均一性が低下し、また球形状も劣ることが判明する。なお、Run No.1~5とNo.9~12から明らかなように適下ノズル孔径を変更することにより、球径を容易に制御・調節することが可能で

ある。

このようにして得られた樹脂球を水洗乾燥後、5℃/時間の割合で120℃に昇温後、さらに10時間保持して充分に硬化反応を完結させた。この樹脂球を黒鉛ルツボに装入し、常法にしたがつて1200℃の温度で焼成炭化した。その結果、良好な形状を有しかつ球径の均一性の高いガラス状炭素質球を製造することができた。

(4)

特公 昭 63-59963

7

8

なお、RunNo.4の場合樹脂試料の滴下可能時間は5分間であつたが、樹脂試料を氷浴中で冷却しながら滴下した場合には25分間連続滴下が可能であつた。

「発明の効果」

上記説明で明らかなように本発明の樹脂球形成条件を適用することにより、均一な球径を有しま

た球形状もすぐれた樹脂球を効率よく製造することができ、さらに樹脂球径の制御・調節も容易に行なうことができる。したがつて、この樹脂球を焼成あるいは黒鉛化することによりすぐれた形状

5 特性を有する炭素質球を能率的に製造することが可能となる。